

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 07:02:13 JST 04/28/2009

Dictionary: Last updated 04/14/2009 / Priority:

CLAIM + DETAILED DESCRIPTION

[Claim(s)]

[Claim 1] A polypropylene system multilayer film which consists of a layer of the following (I) - (III).

(I) a lamination layer which consists of a propylene independent polymer and/or a propylene ethylenic copolymer, and (II), [ethylenic copolymers / (A) propylene independent polymer and/or / 100 to 70 weight % (100 is included) of / propylene] (B) An intermediate layer who consists of 30 to 0 weight % (0 is included) of ethylene alpha-olefin copolymers of density 0.900 - 0.950 g/cm³, (III) (A) Density 0.870 - 20 to 50 weight % of ethylene alpha-olefin copolymers of 0.890 g/cm³, (B) A sealing layer whose density of the above (B) is [consisting of density 0.880 - 80 to 50 weight % of ethylene alpha-olefin copolymers of 0.915 g/cm³] larger than density of (A).

[Claim 2] A polypropylene system multilayer film which consists of a layer of the following (I) - (III).

(I) (A) A propylene independent polymer and/or 5 to 80 weight % of propylene ethylenic copolymers, (B) A lamination layer which consists of 95 to 20 weight % of ethylene alpha-olefin copolymers of density [of 0.900-0.950g/cm]³, (II) (A) A propylene independent polymer and/or 100 to 70 weight % (100 is included) of propylene ethylenic copolymers, (B) An intermediate layer who consists of 30 to 0 weight % (0 is included) of ethylene alpha-olefin copolymers of density 0.900 - 0.950 g/cm³, (III) (A) Density 0.870 - 20 to 50 weight % of ethylene alpha-olefin copolymers of 0.890 g/cm³, (B) A sealing layer whose density of the above (B) is [consisting of density 0.880 - 80 to 50 weight % of ethylene alpha-olefin copolymers of 0.915 g/cm³] larger than density of (A).

[Claim 3] The polypropylene system multilayer film according to claim 1 or 2 in which at least one of two sorts of ethylene alpha-olefin copolymers in said (III) layer is manufactured using a

single site system catalyst.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a polypropylene system multilayer film. It is related with the polypropylene system multilayer film which provided the sealing layer and lamination layer which turn into a base material layer (intermediate layer) which blended the propylene system polymer or the still more specific ethylene alpha-olefin copolymer from a specific constituent in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although excelled in rigidity, transparency, dampproofing, etc., since heat-sealing temperature was high, the film which consists of a propylene independent polymer could not perform bag manufacture at high speed, but had the problem that productivity did not improve. Therefore, in using as an object for bag manufacture, paste an ethylene *****- propylene copolymer layer together to the one side or both sides as a sealing layer, or usually. The means of pasting together the layer which becomes an ethylene *****- propylene copolymer from the resin which added ethylene propylene rubber, ethylene BUTEN rubber, etc. have been taken.

[0003]However, when seal temperature was not able to be lowered to a satisfying grade in these and ethylene propylene rubber, ethylene BUTEN rubber, etc. were added, there were problems, such as becoming easy to cause blocking.

[0004]

[Problem to be solved by the invention]This invention was made from such an above-mentioned viewpoint, and is ****. Temperature of the purpose is low, and its heat-sealing temperature range permitted is also wide, and it is offer of a polypropylene system multilayer film excellent also in blocking-proof nature.

[0005]

[Means for solving problem]As a result of taking lessons from the above-mentioned technical problem and inquiring wholeheartedly, by providing the sealing layer and lamination layer which turn into a base material layer which consists of a propylene independent polymer or a propylene ethylenic copolymer from specific resin, this invention persons find out that the above-mentioned purpose can be attained, and came to complete the invention.

[0006]That is, this invention provides the polypropylene system multilayer film which consists of a layer of the following (I) - (III).

(1) -- (I) -- the lamination layer which consists of a propylene independent polymer and/or a

propylene ethylenic copolymer, and (II), [ethylenic copolymers / (A) propylene independent polymer and/or / 100 to 70 weight % (100 is included) of / propylene] (B) The intermediate layer who consists of 30 to 0 weight % (0 is included) of ethylene alpha-olefin copolymers of density 0.900 - 0.950 g/cm³, (III) (A) The sealing layer which consists of density 0.870 - 20 to 50 weight % of ethylene alpha-olefin copolymers of 0.890 g/cm³, and (B) density 0.880 - 80 to 50 weight % of ethylene alpha-olefin copolymers of 0.915 g/cm³.

(2) -- (I), [ethylenic copolymers / (A) propylene independent polymer and/or / 5 to 80 weight % of / propylene] (B) The lamination layer which consists of 95 to 20 weight % of ethylene alpha-olefin copolymers of density [of 0.900-0.950g/cm]³, (II) (A) A propylene independent polymer and/or 100 to 70 weight % (100 is included) of propylene ethylenic copolymers, (B) The intermediate layer who consists of 30 to 0 weight % (0 is included) of ethylene alpha-olefin copolymers of density 0.900 - 0.950 g/cm³, (III) (A) The sealing layer which consists of density 0.870 - 20 to 50 weight % of ethylene alpha-olefin copolymers of 0.890 g/cm³, and (B) density 0.880 - 80 to 50 weight % of ethylene alpha-olefin copolymers of 0.915 g/cm³.

(3) The above (1) by which at least one of two sorts of ethylene alpha-olefin copolymers in said (III) layer is manufactured using a single site system catalyst, or a polypropylene system multilayer film given in (2).

[0007]

[Mode for carrying out the invention]Below, an embodiment of the invention is described in detail.

1. When consisting of contents (1) lamination layer (i) propylene independent polymer and/or propylene ethylenic copolymer of each layer of polypropylene system multilayer film concerning this invention, Or (ii) It is a case where it consists of (A) propylene independent polymer and/or the propylene ethylenic copolymer 5 - 80 weight % and (B) density 0.900 - 95 to 20 weight % of ethylene alpha-olefin copolymers of 0.950 g/cm³.

(i) a case -- ** propylene independent polymer, especially the thing whose MI(s) (a melt index is shown.) are 1-20g/10 minutes although not asked -- it is desirable . MI is the value measured based on JIS K-7210 (measurement conditions: 2160 g of load, temperature:230 **).

[0008]** a propylene ethylene copolymerization object -- although it is what is called a propylene ethylene random copolymer, as for the content of an ethylene unit, 0.2 to 10 weight % is preferred, and its 0.2 to 5 weight % is more preferred. When it exceeds 10 weight %, rigidity falls and there is a tendency for bag manufacture aptitude to also fall, under the influence. The content of this ethylene unit is measured by an infrared-absorption-spectrum method.

[0009]The amount of 1-20g/of MI is desirable, and 5-10g/10 minutes are more preferred. By the following, transparency and film impact may fall by 1g/. On the other hand, if it exceeds 20g/10 minutes, poor forming will take place easily. Measurement of MI is the same as the above.

** It is easy to be the manufacturing method, therefore the thing which restriction in particular does not have and was manufactured by the publicly known method of this propylene independent polymer or a propylene ethylenic copolymer. For example, it is based on the manufacturing method what is called using Ziegler-Natta catalyst and a homogeneous catalyst. Homogeneous catalyst systems, such as a catalyst which consists of a vanadium compound known from the former and an organic aluminium compound as a homogeneous catalyst, or a single site catalyst found out in recent years, can also be mentioned.

[0010]** Said propylene independent polymer or propylene ethylenic copolymers may not necessarily be not only one polymer but two or more sorts which polymerized separately of polymers. That is, what mixed two or more sorts of propylene independent polymers, the thing which mixed two or more sorts of propylene ethylenic copolymers or the propylene independent polymer more than a kind, and the propylene ethylenic copolymer more than a kind may be mixed.

[0011](ii) a case -- in this case -- a lamination layer -- others -- it becomes what has good lamination nature with resin, even when it laminates other resin, there are no necessities, such as surface corona treatment, and it can offer suitably as a film for a non anchor lamination.

**(A) About each in a propylene independent polymer and/or a propylene ethylenic copolymer, it is the same as that of the case of the above-mentioned (i).

[0012]**(B) Although straight-chain-shape low density polyethylene corresponds to an ethylene alpha-olefin copolymer concrete target, as alpha-OREFIN, it is a thing of the carbon numbers 3-12 preferably, and is a thing of the carbon numbers 6-8 still more preferably. density -- $0.900-0.950\text{g/cm}^3$ -- desirable -- $0.900-0.930\text{g/cm}^3$ -- it is $0.905-0.925\text{g/cm}^3$ still more preferably. There is a possibility that rigidity will become high too much if heat resistance is missing in it being less than 0.900, there is a problem of being easy to produce blocking etc. and 0.950 is exceeded, and it may be easy to generate a pinhole, and ***** may worsen.

[0013]** the above (A) and 5 to 80 weight % of loadings (A) of (B) -- desirable -- 10 to 60 weight %, and (B) -- it consists of 90 to 40 weight % preferably 95 to 20weight %. When there is a problem of exfoliation between layers between a lamination layer and an intermediate layer taking place (A) being less than 5 weight % easily, and being easy to become, it exceeded 80 weight % and the poly sand lamination is performed, there is a problem that sufficient adhesive strength is not acquired.

Are an intermediate-layer ***** substrate a layer to make, and (2) (A) propylene independent polymer and/or 100 to 70 weight % (100 is included) of propylene ethylenic copolymers, (B) It

consists of density 0.900 - 30 to 0 weight % (0 is included) of ethylene alpha-olefin copolymers of 0.950 g/cm^3 .

[0014]** To the contents of a propylene independent polymer and a propylene ethylenic copolymer which are used for this intermediate layer, and the ethylene alpha-olefin copolymer, contents described above (1) are applied as it is.

** the above (A) and 100 to 70 weight % (100 is included) of loadings (A) of (B) -- desirable -- 85 to 75 weight %, and (B) -- it consists of 15 to 25 weight % preferably 30 to 0 weight % (0 is included). There is a possibility that rigidity may fall that (A) is less than 70 weight %. Adjusting (A) in 100 to 70 weight % of the range, or by adjusting a layer ratio, peel strength between layers with a sealing layer is controlled, and adjustment of opening nature is attained.

(3) Sealing layer (A) density 0.870 - 20 to 50 weight % of ethylene alpha-olefin copolymers of 0.890 g/cm^3 , (B) It is what consists of density 0.880 - 80 to 50 weight % of ethylene alpha-olefin copolymers of 0.915 g/cm^3 , and density of the above (B) is larger than density of (A).

desirable -- density of (B) -- density of (A) -- $0.01\text{-}0.05 \text{ g/cm}^3$ -- it is large.

[0015]** (A) -- density $0.870\text{-}0.890 \text{ g/cm}^3$ -- it is $0.875\text{-}0.885 \text{ g/cm}^3$ preferably. It is inferior to blocking-proof nature in it being less than 0.870, and there is a possibility that productivity may fall. When 0.890 is exceeded, there is a possibility that low-temperature seal nature may become insufficient.

** (B) -- density $0.880\text{-}0.915 \text{ g/cm}^3$ -- it is $0.890\text{-}0.910 \text{ g/cm}^3$ preferably. There is a possibility that it may be inferior to blocking-proof nature in it being less than 0.880. When 0.915 is exceeded, there is a possibility that low-temperature seal nature may become insufficient.

[0016]** The density of the above (B) is larger than the density of (A). When the density of the above (B) is lower than the density of (A) (i.e., when the rate of an ethylene alpha-olefin copolymer with lower density becomes large), there is a possibility that blocking may become large.

** At least one of said two sorts of ethylene alpha-olefin copolymers is manufactured using a single site system catalyst. When neither is what was manufactured using the single site system catalyst among two sorts of ethylene alpha-olefin copolymers, there is a possibility that seal intensity may not become high enough.

[0017]As a single site system catalyst, JP,S58-19309,A, JP,S61-130314,A, JP,H3-163088,A, JP,H4-300887,A, JP,H4-211694,A, A cyclopentadienyl group which is indicated to JP,H1-502036,A etc., The transition metal compound by which the child was controlled geometrically is mentioned, and at least the transition metal compound in which at least 1 or 2 individual purchasing makes a child a substituent cyclopentadienyl group, an indenyl group, a substitution indenyl group, etc., and this ** are characterized by the character of an activity point being uniform. As a transition metal in these transition metal compounds,

JIRUKONIUMU, titanium, and hafnium can be mentioned preferably.

[0018]As an assistant catalyst used simultaneously, what is indicated in the above-mentioned gazette can be used. As a desirable assistant catalyst, the shape of a chain, or annular aluminosilicate (for example, methyl aluminosilicate), an ionic compound (for example, tetrakis (pentafluorophenyl) ****N and N-dimethylammonium.) Tetra-phenyl **** triethyl ammonium, Lewis acid. (For example, boron compounds, such as boron phenyl **** and tris (pentafluorophenyl) ****), alkylaluminum (for example, trialkyl aluminum, such as triethyl aluminum and isobutyl aluminum), etc. can be mentioned.

[0019]As a polymerization method, which methods, such as a gaseous phase method and a solution technique, may be used.

** the above (A) and 20 to 50 weight % of loadings (A) of (B) -- desirable -- 25 to 45 weight %, and (B) -- it is 75 to 55 weight % preferably 80 to 50weight %. When there is a possibility that low-temperature seal nature may become insufficient that (A) is less than 20 weight % and it exceeds 50 weight %, there is a possibility that blocking may become large.

[0020]** In said two sorts of ethylene alpha-olefin copolymers, the carbon number of the alpha-OREFIN is a thing of 8-18 ranges preferably six or more. The seal nature whose carbon number is suitable at less than six may not be obtained. As this alpha-OREFIN, 1-HEKISEN, 1-OKUTEN, 1-NONEN, Letter of branching mono-OREFIN, such as straight-chain-shape mono-OREFIN [, such as 1-decene, 1-undecene, and 1-dodecen,], 3-methyl 1-BUTEN, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl 1-pentene, 2 and 2, and 4-bird methyl pen ten, etc. can be mentioned. These alpha-OREFIN may be used independently, respectively and may be used combining two or more kinds.

[0021]As for MI, it is desirable that they are 1-50g/10 minutes, and they are 1-10g/10 minutes preferably. Even if MI exceeds 50g/10 minutes 1g/at least less than 10 minutes, there is a possibility that productivity may fall. MI is measured based on JIS K-7210 (measurement conditions: 2160 g of load, temperature:190 **). As for Mw/Mn (a weight average molecular weight / number average molecular weight is shown.), it is desirable that it is 1.8-3.0, and it is a thing of 1.8-2.5 preferably. Mw/Mn is measured by the GPC method.

[0022]It is desirable for the number of branching per 1000 carbon numbers of a straight chain of a copolymer to be 20 or more pieces, and it is 50 or more pieces still more preferably on 35 pieces preferably. Although based also on alpha-OREFIN, it does not become low density unless 20 or more pieces can be found. A sample which dissolved in 1, 2, and 3-bird chlorobenzene / heavy benzene (90/10 (volume ratio)) mixed solvent is used for this value, From a ¹³C-NMR spectrum (a measuring device uses EX-400 by JEOL Co., Ltd.), ask and, [attribution of SUKUTORU, and a determination method of alpha-OREFIN] It is based on Pooter M.D., J. Appl. Polym. Sci., 42,399 (1991), etc.

[0023]In the range which does not spoil the purpose of this invention, an antioxidant, a

neutralizer, a slip additive, an anti blocking agent, or a *****-proof agent can be blended with an additive agent and a concrete target which are regularly used according to a request if needed.

2. thickness of a layer of each layer, and its ratio -- although there is no restriction in particular as thickness of the whole polypropylene system multilayer film concerning this invention, a thing of the range of 10-70 micrometers is preferred, and a thing of the range of 15-50 micrometers is good for especially the lamination to films, such as OPP and PET.

[0024]As a thickness ratio of each layer to constitute, a lamination layer:intermediate-layer:sealing layer is :(0.1-0.5) 1: (0.1-0.5), and is :(0.1-0.3) 1: (0.2-0.4) preferably. When a lamination layer exceeds 0.5, heat resistance has a possibility that the low-temperature seal nature of what becomes high may fall. When a sealing layer exceeds 0.5, there is a possibility that rigidity may fall.

3. There is no restriction in particular about a manufacturing method of a polypropylene system multilayer film concerning this inventions, such as a manufacturing method of a polypropylene system multilayer film concerning this invention, After producing a lamination layer, an intermediate layer, and a sealing layer to according to, respectively, it may laminate by the publicly known dry laminating method, and may fabricate simultaneously by the publicly known co-extruding method.

[0025]Other resin, paper, etc. may be further laminated by what [not only] a polypropylene system multilayer film concerning this invention becomes from three layers of said (I) - (III) but this 3 layer if needed.

[0026]

[Working example]Below, based on a work example, this invention is explained still more concretely.

[A work example 1]

(1) It did not add but an antioxidant other than ** below a contents (I) lamination layer of each layer added a silica system compound as lubricant and an anti blocking agent.

[0027]** A propylene independent polymer and a product made from the Idemitsu petrochemistry "F-704NP"

- Density: 0.9 g/cm^3 and MI: Lubricant other than ** below 7g/a 10-minute (II) intermediate layer and ** was added.

[0028]** Propylene independent polymer: 79.8 weight % and a product made from the Idemitsu petrochemistry "F-704NP"

- Density: 0.9 g/cm^3 and MI: 7g/10 minute ** ethylene alpha-olefin copolymer: 20.2 weight % and "0438CL" by an Idemitsu petrochemical company

- Density: The kind of 0.916 g/cm^3 -alpha-OREFIN: The silica system compound other than ** below a 1-OKUTEN (III) sealing layer and ** was added as an antioxidant, lubricant, and an

anti blocking agent.

[0029]** Ethylene alpha-olefin copolymer: 34.3 weight % and "engagement KC-8852" by the Dow Chemical

- Density: $0.874\text{g}/\text{cm}^3$ and MI: 3g/10 minute and Mw/Mn: 2.0 and alpha-OREFIN : 1-OKUTEN and the number of branching : 64.5** ethylene alpha-olefin copolymer: 65.7 weight % and "AFINITI PF-1140" by the Dow Chemical Co.

- Density : $0.895\text{g}/\text{cm}^3$ and MI:1.6g/10 minute, Mw/Mn:2.3 and alpha-OREFIN : 1-OKUTEN and the number of branching : 33.5 The pellet of the polymer of the forming process above of (2) films is blended as shown above, With the three layer T Di co-extrusion cast making machine, it fabricated so that the whole film thickness might be set to 20 micrometers.

[0030]The layer ratio of the film was set to lamination layer (I) / intermediate-layer (II) / sealing layer (III) =1/5/1.5. A making machine corresponds to lamination layer (I) / intermediate-layer (II) / sealing layer (III), The extrusion machine of 50mmphi/65mmphi/40mmphi is formed, respectively, and lamination layer (I) / intermediate-layer (II) / sealing layer (III) set screw rotation speed to 25/54 / 41 (rpm), respectively.

[0031]As for dice exit resin temperature, 230 ** and 25 ** of chill roll temperature got wet, respectively, and the index was taken as 38 dyn/cm. The total amount of discharge was carried out in 46kg/hour, and taking over speed was considered as a part for 68-m/.

(3) After neglecting the film obtained by a valuation method and the evaluation result above (2) at 40 ** for 24 hours and adjusting a state, The dry lamination of the OPP film (extension polypropylene film: the product made from the Nimura chemicals, grade:FOR, thickness:20micrometer) was carried out at the lamination layer of this film with ether system adhesives (the product made from the formation of great Nissei, C-88).

[0032]The lamination machine made from the Nakajima energy machine engineering (NADIC-L) performed the lamination by supplying OPP and the above-mentioned film, respectively. About this film that carried out the dry lamination, heat-sealing nature evaluation shown below was performed. Heat-sealing nature evaluation samples the film obtained above in the shape of a strip of paper so that a seal part may serve as 15-mm width, and they are the temperature of 23**2 **, and 50**10% of humidity after a seal on the following seal conditions, After carrying out state regulation for 16 hours or more, it carried out by measuring seal intensity by the T type exfoliating method under the temperature and humidity conditions. This evaluation is a thing based on JISZ-1707, and exfoliation speed was considered as a part for 200-mm/.

[0033]The value of the heat-sealing intensity in each seal temperature is shown in Table 1.

<Seal condition> seal temperature: As shown in Table 1, it carried out at each temperature of a 5 ** unit over 85 ** - 145 **.

seal time: -- 1 second sealing surface product: -- 15x10-mm seal pressure: -- $2\text{kg}/\text{cm}^2$

[Comparative example 1] In the work example 1, [intermediate layer / (II)]** Not using an

ethylene alpha-olefin copolymer ("0438CL" by an Idemitsu petrochemical company), [sealing layer / (III)] It carried out like the work example 1 except having used the mixture of 90 weight % of ethylene *****- propylene copolymers, and 10 weight % of ethylene propylene copolymer rubbers (EPR). The value of the heat-sealing intensity in each seal temperature is shown in Table 1.

[0034]

[Table 1]

	各シール温度におけるシール強度 (g/15mm)												
	85 °C	90 °C	95 °C	100 °C	105 °C	110 °C	115 °C	120 °C	125 °C	130 °C	135 °C	140 °C	145 °C
実施例 1	90	315	580	950	1420	1550	1500	1380	1340	1340	1315	1280	1280
比較例 1	—	—	—	—	—	—	—	—	10	130	570	960	1400

[0035](Evaluation) Comparative example 1 (that is, what used the conventional polypropylene system film for the sealing layer cannot be heat sealed at low temperature 120 ** or less) On the other hand, in the work example 1, it turned out that heat-sealing intensity can be held in the wide temperature range so that it is possible to heat seal also at the low temperature of 85 **.

[Comparative example 2] In the work example 1, a ** ethylene alpha-olefin copolymer ("engagement KC-8852" by the Dow Chemical) is not used about a (III) sealing layer, ** It carried out like the work example 1 except having used only the ethylene alpha-olefin copolymer ("AFINITI PF-1140" by the Dow Chemical Co.).

[0036]At this time, the heat-sealing temperature which can gain the heat-sealing intensity of 300g/15 mm was measured. In the work example 1, it was 85 **. On the other hand, according to this comparative example 2, it became 94 ** and it turned out in work example 1 that the heat-sealing nature in low temperature is good.

[0037]

[Effect of the Invention]By this invention, heat-sealing temperature was low, the heat-sealing temperature range permitted was also wide, and the polypropylene system multilayer film excellent also in blocking-proof nature was able to be obtained.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-085073

(43)Date of publication of application : 28.03.2000

(51)Int.Cl.

B32B 27/32

C08L 23/08

C08L 23/10

(21)Application number : 10-262557

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 17.09.1998

(72)Inventor : MOGAMI MICHIO
KUDO HIROSHI
KIMURA TOKUTARO

(54) POLYPROPYLENE MULTI-LAYERED FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polypropylene multi-layered film having low heat-sealing temperatures and a wide range of heat-sealing temperatures, and excellent blocking resistance by providing a specified sealed layer and a laminated layer on a base layer composed of a propylene or a propylene-ethylene copolymer.

SOLUTION: A polypropylene multi-layered film is composed of a laminated layer, an interlayer and a sealed layer. The laminated layer is composed of a propylene polymer and/or a propylene-ethylene copolymer. The interlayer is composed of a propylene polymer and/or 100-70 wt.% (including 100) propylene-ethylene copolymer and 30-0 wt.% (including 0) ethylene- α -olefin copolymer having a density of 0.900-0.950 g/cm³. The sealed layer is composed of 20-50 wt.% ethylene- α -olefin copolymer having a density of 0.870-0.890 g/cm³ and 80-50 wt.% ethylene- α -olefin copolymer having a density of 0.880-0.915 g/cm³.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

【claim 1】 A polypropylene-based multilayer film comprising the following layers (I)-(III):

- 5 (I) a lamination layer made of a propylene homopolymer and/or a propylene-ethylene copolymer, (II) an intermediate layer made of (A) 100-70 wt% (100 inclusive) of a propylene homopolymer and/or a propylene-ethylene copolymer, and (B) 30-0 wt% (0 inclusive) of an ethylene- α -olefin copolymer having a
10 density of 0.900-0.950 g/cm³, and (III) a sealing layer made of (A) 20-50 wt% of an ethylene- α -olefin copolymer having a density of 0.870-0.890 g/cm³, and (B) 80-50 wt% of an ethylene- α -olefin copolymer having a density of 0.880-0.915 g/cm³, wherein the density of (B) is greater than that of (A).

15

- 【0010】 ④ The above-mentioned propylene homopolymer or propylene-ethylene copolymer is not necessarily a single polymer but may be made of two or more kinds of polymers polymerized independently. In other words, it may be a mixture
20 of two or more kinds of propylene homopolymers, a mixture of two or more kinds of propylene-ethylene copolymers, or a mixture of one or more kinds of propylene homopolymers and one or more kinds of propylene-ethylene copolymers.

25

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-85073

(P2000-85073A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 3 2 B 27/32	1 0 3	B 3 2 B 27/32	E 4 F 1 0 0
C 0 8 L 23/08 23/10		C 0 8 L 23/08 23/10	1 0 3 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-262557

(22) 出願日 平成10年9月17日 (1998.9.17)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(72) 発明者 茂上 道夫

千葉県山武郡九十九里町作田417-1

(72) 発明者 工藤 博

千葉県山武郡九十九里町作田417-1

(72) 発明者 木村 篤太郎

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 100081765

弁理士 東平 正道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系多層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 ヒートシール温度が低く、また許容されるヒートシール温度範囲も広く、かつ耐ブロッキング性にも優れたポリプロピレン系多層フィルムの提供する。

【解決手段】 下記 (I) ~ (III) の層からなるポリプロピレン系多層フィルム。

(I) プロピレン単独重合体及び/又はプロピレン-エチレン共重合体からなるラミネート層、さらにこれと特定のエチレン- α -オレフィン共重合体との組成物、

(II) プロピレン単独重合体及び/又はプロピレン-エチレン共重合体と、特定のエチレン- α -オレフィン共重合体からなる中間層、(III) 低密度のエチレン- α -オレフィン共重合体と、それより高密度のエチレン- α -オレフィン共重合体からなるシール層。この2種のうち少なくとも1種がシングルサイト系触媒を用いて製造されたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(I)～(III)の層からなるポリプロピレン系多層フィルム。

(I) プロピレン単独重合体及び／又はプロピレン-エチレン共重合体からなるラミネート層、(II) (A) プロピレン単独重合体及び／又はプロピレン-エチレン共重合体100～70重量%(100を含む)と、(B) 密度0.900～0.950 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体30～0重量%(0を含む)からなる中間層、(III) (A) 密度0.870～0.890 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体20～50重量%と、(B) 密度0.880～0.915 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体80～50重量%からなり、かつ上記(B)の密度が(A)の密度より大きいものであるシール層。

【請求項2】 下記(I)～(III)の層からなるポリプロピレン系多層フィルム。

(I) (A) プロピレン単独重合体及び／又はプロピレン-エチレン共重合体5～80重量%と、(B) 密度0.900～0.950 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体95～20重量%からなるラミネート層、(II) (A) プロピレン単独重合体及び／又はプロピレン-エチレン共重合体100～70重量%(100を含む)と、(B) 密度0.900～0.950 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体30～0重量%(0を含む)からなる中間層、(III) (A) 密度0.870～0.890 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体20～50重量%と、(B) 密度0.880～0.915 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体80～50重量%からなり、かつ上記(B)の密度が(A)の密度より大きいものであるシール層。

【請求項3】 前記(III)層における2種のエチレン- α -オレフィン共重合体のうち、少なくとも1種がシングルサイト系触媒を用いて製造されたものである請求項1又は2に記載のポリプロピレン系多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリプロピレン系多層フィルムに関するものである。さらに詳しくは、プロピレン系重合体、又はさらに特定のエチレン- α -オレフィン共重合体を配合した基材層(中間層)に特定の組成物からなるシール層及びラミネート層を設けたポリプロピレン系多層フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】プロピレン単独重合体からなるフィルムは、剛性、透明性及び防湿性等に優れるものの、ヒートシール温度が高いことから、製袋を高速で行うことができず、生産性が向上しないという問題があった。そのため、製袋用として用いる場合には、通常、シール層としてその片面又は両面にエチレン-ブテン-プロピレン共

重合体層を貼り合わせたり、エチレン-ブテン-プロピレン共重合体にエチレン-プロピレンラバーやエチレン-ブテンラバー等を添加した樹脂からなる層を貼り合わせたりする等の手段がとられてきた。

【0003】しかしながら、これらにおいてもシール温度を満足するいく程度まで下げることはできず、またエチレン-プロピレンラバーやエチレン-ブテンラバー等を添加した場合、ブロッキングを起こしやすくなる等の問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような上記観点からなされたものであって、ヒートシール温度が低く、また許容されるヒートシール温度範囲も広く、かつ耐ブロッキング性にも優れたポリプロピレン系多層フィルムの提供を目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題につき鋭意検討した結果、プロピレン単独重合体又はプロピレン-エチレン共重合体からなる基材層に特定の樹脂からなるシール層及びラミネート層を設けることにより、上記の目的を達成できることを見出し、発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、下記(I)～(III)の層からなるポリプロピレン系多層フィルムを提供するものである。

(1) (I) プロピレン単独重合体及び／又はプロピレン-エチレン共重合体からなるラミネート層、(II)

(A) プロピレン単独重合体及び／又はプロピレン-エチレン共重合体100～70重量%(100を含む)と、(B) 密度0.900～0.950 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体30～0重量%(0を含む)からなる中間層、(III) (A) 密度0.870～0.890 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体20～50重量%と、(B) 密度0.880～0.915 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体80～50重量%からなるシール層。

(2) (I) (A) プロピレン単独重合体及び／又はプロピレン-エチレン共重合体5～80重量%と、(B) 密度0.900～0.950 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体95～20重量%からなるラミネート層、(II) (A) プロピレン単独重合体及び／又はプロピレン-エチレン共重合体100～70重量%(100を含む)と、(B) 密度0.900～0.950 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体30～0重量%(0を含む)からなる中間層、(III) (A) 密度0.870～0.890 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体20～50重量%と、(B) 密度0.880～0.915 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体80～50重量%からなるシール層。

(3) 前記(III)層における2種のエチレン- α -オレ

フィン共重合体のうち、少なくとも1種がシングルサイト系触媒を用いて製造されたものである上記(1)又は(2)に記載のポリプロピレン系多層フィルム。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

1. 本発明にかかるポリプロピレン系多層フィルムの各層の内容

(1) ラミネート層

(i) プロピレン単独重合体及び／又はプロピレン-エチレン共重合体からなる場合、又は(ii) (A) プロピレン単独重合体及び／又はプロピレン-エチレン共重合体5～80重量%と、(B) 密度0.900～0.950 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体95～20重量%からなる場合である。

(i) の場合

①プロピレン単独重合体

特に問わないが、MI (メルトインデックスを示す。) が1～20 g/10分であるものが好ましい。なお、MIはJIS K-7210 (測定条件：荷重2160 g、温度：230℃) に準拠して測定した値である。

【0008】②プロピレン-エチレン共重合体

いわゆるプロピレン-エチレンランダム共重合体であるが、エチレン単位の含有量は0.2～10重量%が好ましく、0.2～5重量%がより好ましい。10重量%を超えると、剛性が低下し、その影響により、製袋適性も低下する傾向がある。このエチレン単位の含有量は、赤外吸収スペクトル法により測定したものである。

【0009】また、MIは1～20 g/分が好ましく、5～10 g/10分がより好ましい。1 g/分未満では、透明性、フィルムインパクトが低下する場合がある。一方、20 g/10分を超えると、成形不良が起こりやすくなる。なお、MIの測定は上記と同じである。

③該プロピレン単独重合体又はプロピレン-エチレン共重合体の製造方法については、特に制限はなく、公知の方法で製造されたものでよい。例えば、所謂チーグラ-ナック触媒や均一系触媒を用いた製造方法によるものである。均一系触媒としては、従来から知られているバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒、あるいは近年見いだされたシングルサイト触媒等の均一系触媒系も挙げることができる。

【0010】④前記プロピレン単独重合体又はプロピレン-エチレン共重合体は必ずしも一つの重合体に限らず、別々に重合された二種以上の重合体であってもよい。即ち、二種以上のプロピレン単独重合体を混合したもの、二種以上のプロピレン-エチレン共重合体を混合したもの、或いは一種以上のプロピレン単独重合体及び一種以上のプロピレン-エチレン共重合体を混合したものであってもよい。

【0011】(ii) の場合

この場合、ラミネート層は他の樹脂との良好なラミネート性を有するものとなり、他の樹脂等をラミネートする場合でも表面コロナ処理等の必要がなく、ノンアンカーラミネート用フィルムとして好適に供することができる。

① (A) プロピレン単独重合体及び／又はプロピレン-エチレン共重合体における各々については、上記(i)の場合と同様である。

【0012】② (B) エチレン- α -オレフィン共重合体

具体的には、直鎖状低密度ポリエチレンが該当するが、 α -オレフィンとしては、好ましくは炭素数3～12のものであり、更に好ましくは炭素数6～8のものである。密度は、0.900～0.950 g/cm³、好ましくは0.900～0.930 g/cm³、さらに好ましくは0.905～0.925 g/cm³である。0.900未満であると、耐熱性に欠け、ブロッキング等を生じやすいという問題があり、0.950を超えると剛性が高くなりすぎて、ピンホールが発生しやすく、また風合いが悪くなるおそれがある。

【0013】③上記(A)及び(B)の配合量

(A) 5～80重量%、好ましくは10～60重量%、と(B) 95～20重量%好ましくは90～40重量%とからなるものである。(A)が5重量%未満であると、ラミネート層と中間層との間の層間剥離が起こりやすくなりやすいという問題があり、80重量%を超えるとポリサンドラミネートを行った場合、十分な接着強度が得られないという問題がある。

(2) 中間層

いわゆる基材をなす層であり、(A) プロピレン単独重合体及び／又はプロピレン-エチレン共重合体100～70重量% (100を含む) と、(B) 密度0.900～0.950 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体30～0重量% (0を含む) からなるものである。

【0014】④この中間層に用いられるプロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体及びエチレン- α -オレフィン共重合体の内容については、上記(1)で述べた内容がそのまま適用される。

②上記(A)及び(B)の配合量

(A) 100～70重量% (100を含む)、好ましくは85～75重量%、と(B) 30～0重量% (0を含む)、好ましくは15～25重量%とからなるものである。(A)が70重量%未満であると、剛性が低下するおそれがある。(A)を100重量%から70重量%の範囲で調整することにより、又は層比を調節することによりシール層との層間剥離強度を制御し、開封性の調整が可能となる。

(3) シール層

(A) 密度0.870～0.890 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体20～50重量%と、(B) 密

度0.880~0.915 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体80~50重量%からなるものであり、かつ上記(B)の密度が(A)の密度より大きいものである。好ましくは、(B)の密度が(A)の密度より0.01~0.05 g/cm³大きいことである。

【0015】①(A)は、密度0.870~0.890 g/cm³、好ましくは0.875~0.885 g/cm³である。0.870未満であると、耐ブロッキング性に劣り、生産性が低下するおそれがある。0.890を超えると低温シール性が不十分になるおそれがある。

②(B)は、密度0.880~0.915 g/cm³、好ましくは0.890~0.910 g/cm³である。0.880未満であると、耐ブロッキング性に劣るおそれがある。0.915を超えると低温シール性が不十分になるおそれがある。

【0016】③上記(B)の密度が(A)の密度より大きいものである。上記(B)の密度が(A)の密度より小さい場合、即ち、密度がより小さいエチレン- α -オレフィン共重合体の割合が大きくなった場合、ブロッキングが大きくなるおそれがある。

④前記2種のエチレン- α -オレフィン共重合体のうち、少なくとも1種がシングルサイト系触媒を用いて製造されたものである。2種のエチレン- α -オレフィン共重合体のうち、いずれもシングルサイト系触媒を用いて製造されたものでない場合、シール強度が十分高くないおそれがある。

【0017】シングルサイト系触媒としては、特開昭58-19309号公報、特開昭61-130314号公報、特開平3-163088号公報、特開平4-300887号公報、特開平4-211694号公報、特表平1-502036号公報等に記載されるようなシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基等を1又は2個配位子とする遷移金属化合物、及び該配位子が幾何学的に制御された遷移金属化合物が挙げられ、活性点の性質が均一であることを特徴とするものである。これらの遷移金属化合物中の遷移金属としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウムを好ましく挙げるができる。

【0018】また、同時に用いられる助触媒としては、上記の公報に記載されているものを用いることができる。好ましい助触媒として、鎖状又は環状アルミノキサン(例えば、メチルアルミノキサン)、イオン性化合物(例えば、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸N, N-ジメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム)、ルイス酸(例えば、トリフェニル硼酸、トリス(ペンタフルオロフェニル)硼酸等の硼素化合物)、アルキルアルミニウム(例えば、トリエチルアルミニウム、イソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム)等を挙げるができる。

【0019】また、重合方法としては、気相法、溶液法

等いずれの方法でもよい。

⑤上記(A)及び(B)の配合量

(A)20~50重量%、好ましくは25~45重量%と、(B)80~50重量%、好ましくは75~55重量%である。(A)が20重量%未満であると、低温シール性が不十分になるおそれがあり、50重量%を超えるとブロッキングが大きくなるおそれがある。

【0020】⑥前記2種のエチレン- α -オレフィン共重合体において、その α -オレフィンの炭素数は6以上、好ましくは、8~18個の範囲のものである。炭素数が6未満では、適切なシール性が得られない場合がある。この α -オレフィンとしては、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン等の直鎖状モノオレフィン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2, 2, 4-トリメチルペンテン等の分岐状モノオレフィン等を挙げることができる。これらの α -オレフィンは、それぞれ単独で用いてもよく、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

20 【0021】MIは1~50 g/10分であることが望ましく、好ましくは1~10 g/10分である。MIが1 g/10分未満でも、50 g/10分を超えても生産性が低下するおそれがある。なお、MIはJIS K-7210(測定条件:荷重2160 g、温度:190℃)に準拠して測定したものである。Mw/Mn(重量平均分子量/数平均分子量を示す。)は1.8~3.0であることが望ましく、好ましくは、1.8~2.5のものである。なお、Mw/Mnは、GPC法により測定する。

30 【0022】さらには、共重合体の直鎖の炭素数1000個当たりの分岐数が20個以上であることが望ましく、好ましくは35個上、さらに好ましくは50個以上である。 α -オレフィンにもよるが、20個以上ないと低密度とならない。この値は、1, 2, 3-トリクロロベンゼン/重ベンゼン(90/10(体積比))混合溶媒に溶解した試料を用いて、¹³C-NMRスペクトル(測定装置は日本電子社製EX-400を使用)から求めたものであり、スクトルの帰属及び α -オレフィンの定量方法は、Pooter M.D., J. Appl. Polym. Sci., 42, 399 (1991)等によるものである。

40 【0023】本発明の目的を損なわない範囲で、所望に応じて、常用される添加剤、具体的には酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤又は耐電防止剤などを必要に応じて配合することができる。

2. 各層の層の厚み及びその比

本発明にかかるポリプロピレン系多層フィルムの全体の厚みとしては、特に制限はないが、10~70 μ mの範囲のものが好ましく、OPP、PET等のフィルムへのラミネート用等には、特に15~50 μ mの範囲のものがよい。

【0024】また、構成する各層の厚み比としては、ラ

ミネート層：中間層：シール層が、(0.1~0.5) : 1 : (0.1~0.5) であり、好ましくは(0.1~0.3) : 1 : (0.2~0.4) である。ラミネート層が0.5を超えると、耐熱性は高くなるものの低温シール性が低下するおそれがある。シール層が0.5を超えると、剛性が低下するおそれがある。

3. 本発明にかかるポリプロピレン系多層フィルムの製造方法等

本発明にかかるポリプロピレン系多層フィルムの製造方法については特に制限はなく、ラミネート層、中間層及びシール層をそれぞれ別に製膜した後、公知のドライラミネート法により積層してもよいし、公知の共押出法により同時に成形してもよい。

【0025】また、本発明にかかるポリプロピレン系多層フィルムは、前記(I)~(III)の3層からなるもののみならず、該3層にさらに必要に応じて、他の樹脂、紙等が積層されたものであってもよい。

【0026】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明する。

〔実施例1〕

(1) 各層の内容

(I) ラミネート層

以下の①の他に、酸化防止剤は添加せず、滑剤、アンチブロッキング剤としてシリカ系化合物を添加した。

【0027】①プロピレン単独重合体

- ・出光石油化学製「F-704NP」
- ・密度：0.9g/cm³
- ・MI：7g/10分

(II) 中間層

以下の①、②の他に、滑剤を添加した。

【0028】①プロピレン単独重合体：79.8重量%

- ・出光石油化学製「F-704NP」
- ・密度：0.9g/cm³
- ・MI：7g/10分

②エチレン-α-オレフィン共重合体：20.2重量%

- ・出光石油化学製「0438CL」
- ・密度：0.916g/cm³
- ・α-オレフィンの種類：1-オクテン

(III) シール層

以下の①、②の他に、酸化防止剤、滑剤、アンチブロッキング剤としてシリカ系化合物を添加した。

【0029】①エチレン-α-オレフィン共重合体：

34.3重量%

- ・ダウケミカル製「エンゲージ KC-8852」
- ・密度：0.874g/cm³
- ・MI：3g/10分
- ・Mw/Mn：2.0
- ・α-オレフィン：1-オクテン
- ・分岐数：64.5

②エチレン-α-オレフィン共重合体：65.7重量%

- ・ダウケミカル社製「アフィニティ PF-1140」
- ・密度：0.895g/cm³
- ・MI：1.6g/10分
- ・Mw/Mn：2.3
- ・α-オレフィン：1-オクテン
- ・分岐数：33.5

(2) フィルムの成形方法

上記の重合体のペレットを上記に示すように配合して、3層Tダイ共押出キャスト成形機により、フィルム全体厚みが20μmとなるように成形した。

【0030】フィルムの層比は、ラミネート層(I)/中間層(II)/シール層(III)=1/5/1.5とした。成形機は、ラミネート層(I)/中間層(II)/シール層(III)に対応して、それぞれ50mmφ/65mmφ/40mmφの押出機が設けてあり、スクリュウ回転数は、ラミネート層(I)/中間層(II)/シール層(III)がそれぞれ25/54/41(rpm)とした。

【0031】ダイス出口樹脂温度はそれぞれ230℃、チルロール温度は25℃、濡れ指数は38dyn/cmとした。また、全吐出量は46kg/時間、引取速度は68m/分とした。

(3) 評価方法及び評価結果

上記(2)で得たフィルムを40℃で24時間放置して状態を調節した後、このフィルムのラミネート層に、OPPフィルム(延伸ポリプロピレンフィルム：二村化学製、グレード：FOR、厚み：20μm)をエーテル系接着剤(大日精化製、C-88)にてドライラミネートした。

【0032】ラミネートは、中島精機エンジニアリング製(NADIC-L)ラミネート機により、OPPと上記のフィルムをそれぞれ供給することにより行った。このドライラミネートしたフィルムについて、以下に示すヒートシール性評価を行った。ヒートシール性評価は、上記で得られたフィルムをシール部が15mm幅となるように短冊状にサンプリングし、下記のシール条件でシール後、温度23±2℃、湿度50±10%で、16時間以上状態調節した後、同温度、湿度条件下にて、T型剥離法にてシール強度の測定をすることにより行った。この評価は、JISZ-1707に準拠したもので、剥離速度は200mm/分とした。

【0033】各シール温度でのヒートシール強度の値を表1に示す。

<シール条件>

シール温度：表1に示すように、85℃~145℃にわたって5℃刻みの各温度で行った。

シール時間：1秒

シール面積：15×10mm

シール圧力：2kg/cm²

【比較例1】実施例1において、(II)中間層について

は、②のエチレン- α -オレフィン共重合体（出光石油化学社製「0438CL」）を用いず、さらに（III）シール層については、エチレン-ブテン-プロピレン共重合体90重量%及びエチレン-プロピレン共重合体ゴム（EPR）10重量%の混合物を用いた以外は、実施例*

*1と同様に行った。各シール温度でのヒートシール強度の値を表1に示す。

【0034】

【表1】

	各シール温度におけるシール強度（g/15mm）												
	85℃	90℃	95℃	100℃	105℃	110℃	115℃	120℃	125℃	130℃	135℃	140℃	145℃
実施例1	90	315	580	950	1420	1550	1500	1390	1340	1340	1315	1280	1280
比較例1	—	—	—	—	—	—	—	—	10	130	570	960	1400

【0035】（評価）比較例1（即ち、従来のポリプロピレン系フィルムをシール層に用いたものは、120℃以下の低温ではヒートシールすることが不可能であった。一方、実施例1では、85℃という低温でもヒート

※は、実施例1と同様に行った。

【0036】このとき、300g/15mmのヒートシール強度を獲得できるヒートシール温度を測定した。実施例1においては85℃であった。一方、この比較例2では94℃となり、実施例1では低温でのヒートシール性が良好であることがわかった。

【0037】

【発明の効果】本発明により、ヒートシール温度が低く、また許容されるヒートシール温度範囲も広く、かつ耐ブロッキング性にも優れたポリプロピレン系多層フィルムを得ることができた。

〔比較例2〕実施例1において、（III）シール層について、①エチレン- α -オレフィン共重合体（ダウケミカル製「エンゲージ KC-8852」）を用いず、②エチレン- α -オレフィン共重合体（ダウケミカル社製「アフィニティ PF-1140」）のみを用いた以外※

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA20H AK07A AK07B AK62A
AK62B AK62C AK64A AK64B
AL05A AL05B AL05C BA03
BA07 BA10A BA10C BA15
CA06 CA19 CA30 EH20 GB15
JA13A JA13B JA13C JL00
JL12 JL12C YY00A YY00B
YY00C
4J002 BB05Y BB12W BB12X BB15W
BB15X